

研究快报

过渡金属催化烯烃异构化反应的研究

Ⅲ. $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 体系与环辛二烯的反应

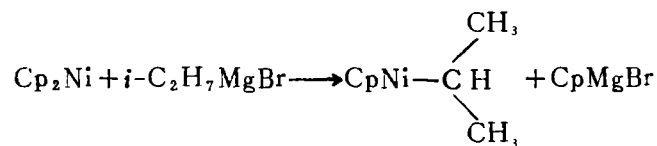
钱延龙* 吕家琪 黄其辰

(中国科学院上海有机化学研究所)

关键词: 烯烃异构化 $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 体系 环辛二烯

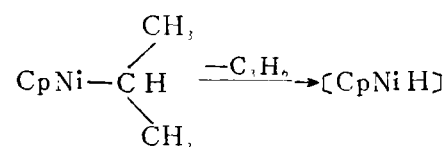
1,5-环辛二烯(简称COD)是丁二烯环化二聚产物。1,3-环辛二烯是新型的有机合成中间体和高分子单体。近年来,陆续出现了一些报道用过渡金属配合物作为均相催化剂,使非共轭的1,5-COD异构化为共轭的1,3-COD,并先后提出了几种不同的反应机理。我们也曾用含Ti、Ni、Fe、Cr、Mo、Pd、Zr等过渡金属配合物的20多种催化体系对1,5-COD的催化异构化进行了研究,发现用 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2(\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 体系时,具有高度催化活性^[1,2],它能使1,5-COD在非常温和的条件下定量地异构化为1,3-COD。我们曾试图从此反应中分离中间体,以验证反应机理。但由于此催化体系非常活泼,反应中间体不仅对空气极为敏感,也对温度很不稳定,为分离和鉴定带来很大的困难。为此,我们尝试寻找一个类似的催化体系,要求其催化活性不太高,中间体能相对稳定存在,便于分离和鉴定。经过一系列实验,我们发现 $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 是合适的催化体系。在温和条件下,它可以缓慢地将1,5-COD催化异构化为1,4-COD和1,3-COD,为分离和鉴定反应中间体,从而验证反应机理提供了有利的条件。

为了分离催化反应中间体,我们直接用 $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 与1,3-COD进行化学计量反应。从反应混合物中分离到一种红色粘稠液体,对空气敏感,但对温度尚稳定。经鉴定,其结构式为 $\text{CpNi}(\eta^3\text{-c-C}_8\text{H}_{13})$ 。为此,提出如下反应式:



本文于1987年9月21日收到。

* 通讯联系人



$[\text{CpNiH}]$ 为催化活性中心，它与1,5-COD进行加成，然后 β -氢消除，使双键不断移位，使1,5-COD发生异构化，同时， $[\text{CpNiH}]$ 与所生成的1,3-COD生成相对稳定的有机镍烯丙基配合物，从而构成循环（图1）。此有机镍烯丙基配合物尚未见过文献报道。

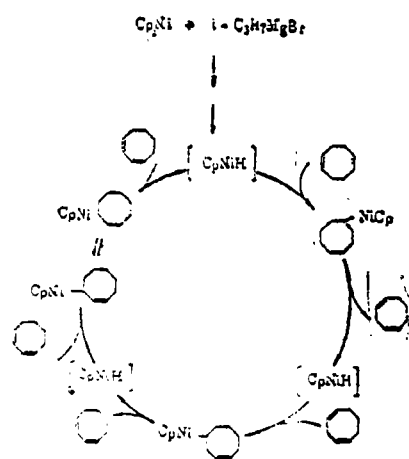


图1 1,5-环辛二烯的催化异构化循环

Fig. 1 Catalytic cycle of isomerization of 1,5-cyclooctadiene

当 $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 与1,5-COD反应时，在室温下长时间作用后，不仅发现了1,5-COD的异构化产物1,4-COD和1,3-COD，同时从反应溶液中分离得到 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ，说明 Cp_2Ni 在过量格氏试剂存在下先被还原为零价镍，然后与1,5-COD配位而形成

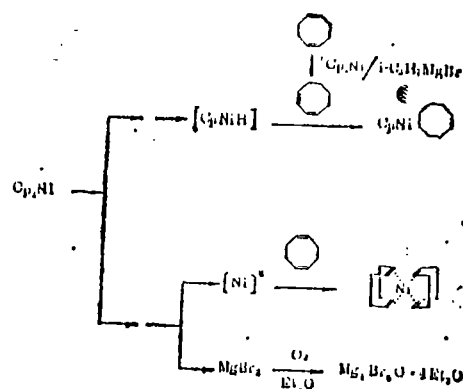


图2 1,5-环辛二烯与 $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 体系的反应

Fig. 2 Reaction of 1,5-cyclooctadiene with $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ system

$\text{Ni}(\text{COD})_2$ 。反应液长时间静置后,析出许多无色透明的大颗粒晶体,经元素分析、质谱和X-射线衍射法测定晶胞参数,证明为一种镁的原子簇化合物 $\text{Mg}_4\text{Br}_6\text{O} \cdot 4\text{Et}_2\text{O}^{(3)}$ 。这可能是在反应中格氏试剂还原 Cp_2Ni 先生成 MgBr_2 ,然后,在放置过程中吸收了气氛中微量氧而形成的。

综合以上结果,我们可以将 $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ 体系与环辛二烯的反应归纳为图2所示。

参 考 文 献

- [1] 徐维铎、钱延龙、吕家琪,催化学报, 6(2), 163(1985).
- [2] 钱延龙、吕家琪、徐维铎, *J. Mol. Catal.*, **34**, 31(1986).
- [3] Stucky, G. and Rundle, R.E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4821(1964).

STUDY ON OLEFIN ISOMERIZATION CATALYZED BY TRANSITION METALS

II. REACTIONS BETWEEN $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ SYSTEM AND CYCLOOCTADIENE

Qian Yanlong Lu Jiaqi Huang Qichen

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

The isomerization of 1,5-COD can be catalyzed by $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ into 1,4-COD and 1,3-COD. The mechanism of isomerization is proposed as scheme 1. The compounds $\text{CpNi}(\eta^3\text{-c-C}_8\text{H}_{13})$, $\text{Ni}(\text{COD})_2$ and $\text{Mg}_4\text{Br}_6\text{O} \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ were isolated and characterized from reaction mixture, and therefore the reactions between $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ and COD can be represented as shown in scheme 2.

Keywords olefin isomerization $\text{Cp}_2\text{Ni}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ system
cyclooctadiene